



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C22C 38/00, 38/46, 38/44, C21D 6/00, 6/02</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/70107</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. November 2000 (23.11.00)</p>		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CZ00/00035</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 16. Mai 2000 (16.05.00)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: PV 1752-99 17. Mai 1999 (17.05.99) CZ</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): JINPO PLUS, A.S. [CZ/CZ]; 28. řřjna 168, 709 00 Ostrava – Mar. Hory (CZ).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FOLDYNA, Vřclav [CZ/CZ]; U Prodeřny 23, 705 00 Ostrava (CZ). PRNKA, Tasilo [CZ/CZ]; Kvřtnř 441, 736 21 Slaviřfn (CZ). JAKOBOVř, Anna [CZ/CZ]; Studentskř 1771, 700 30 Ostrava (CZ). PURMENSKY, Jaroslav [CZ/CZ]; Stadickř 1771, 700 30 Ostrava (CZ). PĚTROŠ, Kamil [CZ/CZ]; Mřr. Novřka 5, 705 00 Ostrava (CZ). SCHELLONG, Tomřř [CZ/CZ]; Hornickř 1322/16 c, 735 64 Havřřov (CZ).</p> <p>(74) Anwalt: BURSIK, Milan; Plzenskř 218, 150 00 Praha 5 (CZ).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, EE, HR, HU, ID, IL, IN, JP, KR, LT, LV, MX, PL, RO, RU, SI, SK, TR, UA, US, ZA, europřisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CZ00/00035</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 16. Mai 2000 (16.05.00)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: PV 1752-99 17. Mai 1999 (17.05.99) CZ</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): JINPO PLUS, A.S. [CZ/CZ]; 28. řřjna 168, 709 00 Ostrava – Mar. Hory (CZ).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FOLDYNA, Vřclav [CZ/CZ]; U Prodeřny 23, 705 00 Ostrava (CZ). PRNKA, Tasilo [CZ/CZ]; Kvřtnř 441, 736 21 Slaviřfn (CZ). JAKOBOVř, Anna [CZ/CZ]; Studentskř 1771, 700 30 Ostrava (CZ). PURMENSKY, Jaroslav [CZ/CZ]; Stadickř 1771, 700 30 Ostrava (CZ). PĚTROŠ, Kamil [CZ/CZ]; Mřr. Novřka 5, 705 00 Ostrava (CZ). SCHELLONG, Tomřř [CZ/CZ]; Hornickř 1322/16 c, 735 64 Havřřov (CZ).</p> <p>(74) Anwalt: BURSIK, Milan; Plzenskř 218, 150 00 Praha 5 (CZ).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, EE, HR, HU, ID, IL, IN, JP, KR, LT, LV, MX, PL, RO, RU, SI, SK, TR, UA, US, ZA, europřisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CZ00/00035</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 16. Mai 2000 (16.05.00)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: PV 1752-99 17. Mai 1999 (17.05.99) CZ</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): JINPO PLUS, A.S. [CZ/CZ]; 28. řřjna 168, 709 00 Ostrava – Mar. Hory (CZ).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FOLDYNA, Vřclav [CZ/CZ]; U Prodeřny 23, 705 00 Ostrava (CZ). PRNKA, Tasilo [CZ/CZ]; Kvřtnř 441, 736 21 Slaviřfn (CZ). JAKOBOVř, Anna [CZ/CZ]; Studentskř 1771, 700 30 Ostrava (CZ). PURMENSKY, Jaroslav [CZ/CZ]; Stadickř 1771, 700 30 Ostrava (CZ). PĚTROŠ, Kamil [CZ/CZ]; Mřr. Novřka 5, 705 00 Ostrava (CZ). SCHELLONG, Tomřř [CZ/CZ]; Hornickř 1322/16 c, 735 64 Havřřov (CZ).</p> <p>(74) Anwalt: BURSIK, Milan; Plzenskř 218, 150 00 Praha 5 (CZ).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, EE, HR, HU, ID, IL, IN, JP, KR, LT, LV, MX, PL, RO, RU, SI, SK, TR, UA, US, ZA, europřisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>			
<p>(54) Title: STEEL FOR HEAT-RESISTANT AND/OR HIGH-TENSILE FORMED PARTS</p> <p>(54) Bezeichnung: STÄHLE FÜR WARMFESTE UND/ODER HOCHFESTE UMFORMTEILE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a steel for heat-resistant and/or high-tensile strength formed parts, in particular, pipes, metal plates and forged pieces, with an increased heat-resistance up to 600 °C and increased plasticity and impact strength up to -60 °C and with the following chemical composition: carbon C = between 0.02 and 0.3 %, silicon Si = between 0.0 and 0.8 %, manganese Mn = between 0.0 and 2.0 %, chrome Cr = between 0.0 and 3.5 %, molybdenum Mo = between 0.0 and 1.5 %, vanadium V = between 0.02 and 0.8 %, niobium Nb = between 0.0 and 0.1 %, nickel = between 0.0 and 2.5 %, titanium Ti = between 0.0 and 0.1 %, phosphorous P = max. 0.05 %, sulphur S = max. 0.05 %, aluminium Al_{total} = between 0.0 and 0.05 %, copper Cu = between 0.0 and 0.8, the remainder made up of iron Fe and nitrogen N. The inventive steel is characterised in that the total content of nitrogen N is determined by the following relation: N = (0.52 multiplied by Al + 0.29 multiplied by Ti + 0.075 multiplied by Nb + 0.005 to 0.07) %.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Stahl für warmfeste und/oder hochfeste Umformteile, insbesondere Rohre, Bleche und Schmiedestücke, mit erhöhter Warmfestigkeit bis zu 600 °C und erhöhter Plastizität bzw. Kerbschlagzähigkeit bis zu -60 °C mit chemischer Zusammensetzung: Kohlenstoff C = 0,02 bis 0,3 %, Silizium Si = 0,0 bis 0,8 %, Mangan Mn = 0,0 bis 2,0 %, Chrom Cr = 0,0 bis 3,5 %, Molybdän Mo = 0,0 bis 1,5 %, Vanadium V = 0,02 bis 0,8 %, Niob Nb = 0,0 bis 0,1 %, Nickel = 0,0 bis 2,5 %, Titan Ti = 0,0 bis 0,1 %, Phosphor P = max. 0,05 %, Schwefel S = max. 0,05 %. Aluminium Al_{insg.} = 0,0 bis 0,05 %, Kupfer Cu = 0,0 bis 0,8, Rest Eisen Fe und Stickstoff N, gekennzeichnet dadurch, dass der Gesamtgehalt von Stickstoff N durch folgende Beziehung gegeben ist: N = (0,52 mal Al + 0,29 mal Ti + 0,075 mal Nb + 0,005 bis 0,07) %.</p>				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Stähle für warmfeste und/oder hochfeste Umformteile

Die Erfindung betrifft Stähle für Herstellung von warmfesten und/oder hochfesten Umformteilen mit erhöhter Plastizität, z. B. Rohre, Bleche und Schmiedestücke, die in hoch beanspruchten Maschinebau-, Energetik - und Chemieeinrichtungen bei Temperaturen von -60°C bis $+600^{\circ}\text{C}$ arbeiten.

Warmfeste Umformteile, z. B. Kesselrohre, die bei erhöhten Temperaturen bis zu 600°C arbeiten, werden bisher entweder aus niedriglegierten Chrom-Molybdän-Vanadium-Stählen (CrMoV) oder aus Chrom-Molybdän-Stählen (CrMo) hergestellt. Die benutzten CrMoV-Stähle haben folgende chemische Zusammensetzung: C=0,08 bis 0,30%, Mn=0,4 bis 0,7%, Si=0,15 bis 0,4%, Cr=0,3 bis 1,7%, Mo=0,4 bis 1,2%, V=0,22 bis 0,7%, Al_{insg.}= max.0,04%, P= max. 0,04%, S= max.0,04%, den Rest bildet Fe und unerläßliche Produktionsverunreinigungen. Zu den Produktionsverunreinigungen gehörte auch Stickstoff, dessen Massenmenge sich im Bereich N=0,004 bis 0,013% befand, und zwar in Abhängigkeit vom benutzten Schmelzaggregat bei der Stahlerzeugung, die jedoch nicht genau spezifiziert war. Bei der Herstellung des Produkts, z. B. Rohre, aus diesem Stahl, wird der Stahl warmverformt, bzw. kaltverformt und einer Wärmebehandlung unterzogen. Die Wärmebehandlung besteht im Normalisieren und Anlassen, oder im Härten und Anlassen. Bei der Erwärmung auf die Normalisierungs- oder Härtetemperatur, die sich zwischen ca. 900 und 1000°C bewegt, kommt es zur Auflösung der Karbide, es sollte aber nicht zur vollständigen Auflösung der Karbide und damit zur Grobkörnigkeit kommen. Zur gewünschten Ausscheidung der dispersiven Phase des Vanadium-Karbids kommt es insbesondere beim Anlassen des Stahls, das bei Temperaturen von 650° bis 740°C durchgeführt wird.

In der Praxis wurde festgestellt, daß bei Einhaltung der geforderten chemischen Zusammensetzung, inkl. Mikroreinheit und üblicher Wärmebehandlungsmethode, bei Produkten aus irgendwelchen Schmelzen eine feinkörnige Struktur entsteht und bei Produkten aus anderen Schmelzen beobachtet man eine grobkörnige Struktur,

- 2 -

was sowohl die Festigkeitseigenschaften als auch plastischen Eigenschaften negativ beeinflusst, die unmittelbar bei den Übernahmeprüfungen feststellbar sind. Die Produkte einer derartigen Schmelze sind dann unverwendbar, was die Wirtschaftlichkeit der Produktion wesentlich verschlechtert. Ebenfalls kann man bei Produkten aus irgendwelchen Schmelzen eine Dimensionsunbeständigkeit der ausgeschiedenen Karbide beobachten, was hauptsächlich die Zeitstandfestigkeit negativ beeinflusst. Diese Eigenschaft kann durch langzeitige Kriechbeständigkeit ermittelt werden, oder durch langzeitige Betriebsbeanspruchung bei erhöhten Temperaturen, es ist aber nicht möglich sie bei den Übernahmeprüfungen zu ermitteln.

Ähnliche Mängel entstehen auch bei Produkten aus mikrolegierten Hochfestigkeitsstählen, die durch Warmverformung, bzw. Kaltverformung hergestellt und event. bei Wärmebehandlung unterzogen werden mit folgender chemischen Zusammensetzung: C=0,08 bis 0,25 %, Si=0,0 bis 0,8 %, Mn=0,2 bis 1,8 % , Al_{insg.}=0,001 bis 0,04 %, Cr=0,0 bis 1,5 %, Mo= 0,0 bis 0,6 %, Nb = 0,0 bis 0,1 %, Ti = 0,00 bis 0,05 %, V = 0,0 bis 0,2 %, Cu = 0,0 bis 0,3 %, P = max. 0,03 %, S = max. 0,025 %, N = max. 0,015 % und den Rest bildet Fe und die unerläßlichen Produktionsverunreinigungen.

Beim thermomechanischen oder Normalisierungswalzen, bzw. bei der Wärmebehandlung durch Normalisieren der Produkte aus diesen Stählen, ist es erforderlich die die Temperaturen und Dauer der Wärmewirkung, sowohl auch die Abkühlgeschwindigkeit nach dem thermomechanischen oder Normalisierungswalzen, bzw. nach der Wärmebehandlung sehr genau einzuhalten, denn sie sind für die Folgefestigkeit und plastischen Eigenschaften des Finalprodukts entscheidend. Bei einer schnellen gesteuerten Abkühlung kommt es zur Ausscheidung der feinen, in ihren Abmessungen beständigen und in der Struktur gleichmäßig verteilten Vanadium-Karbide und/oder der Niob-Karbide und diese Struktur ist für die geforderte Festigkeit und plastische Eigenschaften

- 3 -

unbedingt erforderlich. Sofern die Abkühlungsgeschwindigkeit und/oder die Dauer der termischen Wirkung während der Wärmebehandlung nicht eingehalten wird, kommt es infolge der großen Vergrößerungsgeschwindigkeit des Karbids und /oder infolge der großen Auflösungsgeschwindigkeit der Karbide zur Bildung unerwünschter großen dimensionsunbeständigen und in der Struktur ungleichmäßig verteilten Partikeln der Vanadium-Karbide und/oder Niob-Karbide, und/oder zum Entstehen einer grobkörnigen Struktur. Ein Produkt mit dieser Struktur ist dann unverwendbar, weil es nicht die geforderten Festigkeitseigenschaften und plastischen Eigenschaften erfüllt. Die Nachteile dieser Stähle sind hohe Ansprüche an die Herstellungstechnologie inkl. Wärmebehandlung.

Die oben angeführten Nachteile beseitigt im wesentlichen Stahl für warmfeste und/oder hochfeste Umformteile, insbesondere Rohre, Bleche und Schmiedestücke, mit folgender chemischen Zusammensetzung: C=0,08 bis 0,25%, Si=0,0 bis 0,8%, Mn=0,0 bis 1,8%, Cr=0,3 bis 3,5%, Mo=0,0 bis 0,8%, V=0,04 bis 0,8%, Nb=0,0 bis 0,10% Ni=0,0 bis 2,5%, Ti=0,00 bis 0,05%, P=max.0,025%, S=max.0,025%, $Al_{insg.}=0,001$ bis 0,04%, Cu=0,0 bis 0,3% und den Rest bildet Fe und die unerläßlichen Produktionsverunreinigungen, zu denen auch Stickstoff N gezählt wurde, dessen Wesen darin besteht, daß der Stickstoffgesamtgehalt im Stahl in Massenprozenten durch folgende Beziehung gegeben ist:

$$N = (0,52 \text{ mal } Al + 0,29 \text{ mal } Ti + 0,075 \text{ mal } Nb + 0,005 \text{ bis } 0,07)\%$$

Umformprodukte aus derartigem Stahl weisen nach dem Normalisieren und Anlassen, oder nach dem Härten und Anlassen, oder nach dem Normalisieren, oder nach dem Normalisierungswalzen, oder nach dem thermomechanischen Walzen immer, ohne Ausnahme, eine gleichmäßige feinkörnige Struktur mit Vanadium-Karbonitriden auf und damit auch eine hohe Festigkeit bzw. Warmfestigkeit und Plastizität bei verringerten, normalen und erhöhten Temperaturen. Es kommt also nicht mehr zu ökonomischen Verlusten und

- 4 -

Ausschuß, der früher durch die nicht garantierte Qualität der Produkte verursacht wurde. Die garantierte Feinkörnigkeit und Gleichmäßigkeit der Korngröße erzielt man dadurch, daß es beim Normalisieren und Anlassen oder Härten und Anlassen, bzw. Normalisieren nicht zur vollständigen Auflösung der Ausscheidungen des Vanadiumkarbides kommt, welche das Wachsen der Körner verursachte, da Vanadium mit Stickstoff schwerer löslichen Vanadium-Karbonitride bildet. Vanadium-Karbid würde sich bei den gleichen Bedingungen vollkommen auflösen und es würde zur Grobkörnigkeit kommen. Die garantierte Feinkörnigkeit und Gleichmäßigkeit des Korns beim Normalisieren bzw. thermomechanischen Walzen wird dadurch erreicht, daß die Vergrößerungsgeschwindigkeit der Grobkornbildung des Vanadium-Karbonitrids geringer ist als die Vergrößerungsgeschwindigkeit des Vanadium-Karbids, so daß die disperse Phase des Vanadium-Karbonitrids in einer feineren und in ihren Abmessungen beständigeren Form ausscheidet. Eine Folge dessen ist ebenfalls die Verbesserung der warmfesten Eigenschaften. Es kann berechtigt angenommen werden, daß die Zeitstandfestigkeit des Vanadium-Karbonitrid enthaltenen Stahls höher als bei Stählen ist, die mit Vanadium-Karbid verfestigt sind.

Für die Produktion von warmfesten Umformteilen, die bei Temperaturen bis zu 600°C mit erhöhter Warmfestigkeit in Temperaturintervallen von 500°C bis 600°C arbeiten und dies bei hoher Plastizität bei normalen und erhöhten Temperaturen, ist es vorteilhaft niedriglegierten CrMoV-Stahl mit folgender chemischen Zusammensetzung zu verwenden: C=0,08 bis 0,25%, Mn=0,00 bis 0,7%, Si=0,00 bis 0,4%, Cr=0,4 bis 1,7%, Mo=0,2 bis 1,2%, V=0,2 bis 0,7%, Al_{insg.}=0,0 bis 0,025%, P=max. 0,025%, S=max.0,025%, N=(0,52 mal Gehalt Al_{insg.}+ 0,29 mal Gehalt Ti + 0,005 bis 0,07)%, den Rest bildet Fe und die unerläßlichen Produktionsverunreinigungen.

Umformprodukte aus derartigem Stahl weisen nach dem Normalisieren und Anlassen, oder nach dem Härten oder Anlassen immer ohne Ausnahme eine gleichmäßige feinkörnige Struktur mit Vanadium-Karbonitriden auf und damit auch eine hohe Festigkeitsgrenze bzw. Warmbeständigkeit und Plastizität bei normalen

und erhöhten Temperaturen. Es kommt also nicht mehr zu ökonomischen Verlusten und Ausschuß, der früher durch die nicht garantierte Qualität der Produkte verursacht wurde. Die garantierte Feinkörnigkeit und Gleichmäßigkeit der Kornerzielt man dadurch, daß es beim Normalisieren und Anlassen oder Härten und Anlassen, nicht zur vollständigen Auflösung der Ausscheidung des Vanadiums kommt, welche das Wachsen der Körner verursachte, da Vanadium mit Stickstoff schwerer löslichen Vanadium-Karbonitride bildet. Vanadium-Karbid würde sich bei den gleichen Bedingungen vollkommen auflösen und es würde zur Grobkörnigkeit kommen. Außerdem verbessern sich die warmfesten Eigenschaften, weil die Vergrößerungsgeschwindigkeit des Vanadium-Karbis annähernd 20x höher ist als die Vergrößerungsgeschwindigkeit des Vanadium-Karbonitrids. Es kann berechtigt angenommen werden, das die Zeitstandfestigkeit des Vanadium-Karbonitrid enthaltenen Stahls höher als bei Stählen ist, die mit Vanadium-Karbid verfestigt sind.

Für die Produktion von Hochfestigkeitsteilen mit abgestufter Streckgrenze von 340 MPa bis 690 MPa, bei denen bei erhöhter Festigkeit gleichzeitig eine erhöhte Plastizität bzw. Kerbschlagzähigkeit mit Garantie bis zu -60°C , Beständigkeit gegen Sprödigkeitsverletzung und dynamische Beanspruchung, sowie auch Kriechbeständigkeit mit Garantie der Zeitstandfestigkeit bei Temperaturen bis zu 500°C gefordert ist, ist es vorteilhaft mikrolegierten Stahl mit folgender chemischen Zusammensetzung zu benutzen: C=0,04 bis 0,22%, Mn=0,2 bis 1,7%, Si=0,00 bis 0,8%, Nb=0,02 bis 0,06 %, V=0,04 bis 0,12%, Al=0,02 bis 0,06%, Cr=0,0 bis 1,5%, Cu=0,0 bis 0,3%, Mo=0,0 bis 0,7%, Ni=0,0 bis 2,5%, Ti=0,0 bis 0,05%, wobei Nb+Ti+V nicht 0,22% übersteigen, P=0,0 bis 0,025%, S=0,0 bis 0,025%, N= (0,52 mal Gehalt Al_{insg} + 0,29 mal Gehalt Ti + 0,075 mal Gehalt Nb + 0,005 bis 0,07)%, Rest Fe und unerläßliche Produktionsverunreinigungen.

Umformprodukte aus derartigem Stahl weisen nach dem Normalisieren, oder Normalisierungswalzen, oder thermomechanischen Walzen immer ohne Ausnahme eine gleichmäßige feinkörnige Struktur mit Vanadium-Karbonitriden auf und damit

auch eine hohe Streckgrenze, Zugfestigkeit bzw. Zeitstandfestigkeit und Plastizität bei verringerten, normalen und erhöhten Temperaturen. Es kommt also nicht mehr zu ökonomischen Verlusten und Ausschuß, die früher durch die nicht garantierte Qualität der Produkte verursacht wurden. Die garantierte Feinkörnigkeit und Gleichmäßigkeit der Korngröße beim Normalisierungswalzen bzw. thermomechanischen Walzen erzielt man dadurch, daß die disperse Phase des Vanadium-Karbonitrids in einer feineren und in der dimensionenbeständigeren Form ausscheidet. Die garantierte Feinkörnigkeit und Gleichmäßigkeit der Korngröße erzielt man dadurch, daß es beim Normalisieren nicht zur vollständigen Auflösung der Vanadium-Karbonitride kommt, weil Vanadium mit Stickstoff schwerer lösliche Vanadium-Karbonitride bildet. Vanadium-Karbid würde sich bei den gleichen Bedingungen vollkommen auflösen und es würde zur Grobkörnigkeit kommen. Es kann berechtigt angenommen werden, daß die Zeitstandfestigkeit des Vanadium-Karbonitrid enthaltenen Stahls höher als bei Stählen ist, die mit Vanadium-Karbid verfestigt sind.

Beispiele der Durchführung der Erfindung

Beispiel 1

Zur Herstellung des hoch beanspruchten Rohres, das für den Betrieb bei Temperaturen bis zu 600°C bestimmt ist, wurde Stahl laut CSN 41 5128 mit folgender chemischer Zusammensetzung benutzt:

C=0,12 %, Mn=0,56 %, Si=0,58 %, Cr=0,64 %, Mo=0,43%, V=0,25%, Al_{insg}=0,031 %, P=0,008 %, S=0,009 %, N= 0,0116, Cu, 0,09 %, Ti=0,02 %, Ni=0,12 %, As=0,008 %, Sb=0,003 %, Sn=0,004 %, der Rest ist Fe und unerläßliche Produktionsverunreinigungen.

Das Rohr mit Abmessungen von Ø 273 x 20 mm wurde warmgewalzt und einer normalen Wärmebehandlung unterzogen, d.h. Normalisieren (960°C/Luft) und Anlassen (720° C/Luft). Nach dieser Wärmebehandlung wies das Rohr ungeeignete mechanische Eigenschaften auf, die in Tabelle I in der

- 7 -

Zeile 1 angeführt sind, und zwar deswegen, weil der Stickstoffgehalt im Stahl $N=0,0116\%$ niedriger war, als er durch die Bedingung der Erfindung festgelegt ist, d.h.: $N=(0,52 \times 0,031 + 0,29 \times 0,02 + 0,05)\% = 0,0269\%$.

Ein Rohr aus einer derartigen Schmelze ist für den gegebenen Zweck unverwendbar.

Beispiel 2.

Für die Herstellung des gleichen Rohrs wurde Stahl laut Norm CSN 41 5128 mit folgender chemischen Zusammensetzung benutzt:

$C=0,13\%$, $Mn=0,54\%$, $Si=0,27\%$, $P=0,018\%$, $S=0,015\%$, $Cr=0,73\%$, $Mo=0,46\%$, $V=0,25\%$, $Al_{insg}=0,005\%$, $Cu=0,08\%$, $Ti=0,002\%$, $Ni=0,13\%$, $As=0,008\%$, $Sb=0,005\%$, $Sn=0,004\%$, $N=0,0132\%$.

Das Rohr $\varnothing 273 \times 20$ mm aus diesem Stahl wies nach der vollständig übereinstimmenden Behandlung wie im Beispiel 1, den Anforderungen entsprechende mechanische Eigenschaften auf, die in Tabelle 1 in der Zeile 2 angeführt sind, und zwar weil der Stickstoffgehalt $N=0,0132\%$ der Erfindungsbedingung des Stickstoffgehalts $N>(0,52 \times 0,05 + 0,29 \times 0,002 + 0,005)\% = 0,0082\%$ entspricht.

Die mechanischen Eigenschaften und die Kerbschlagzähigkeit des Rohrs aus diesem Stahl entsprechen voll den geforderten Werten.

Tabelle I

Chemische Zusammensetzung in Massenprozent								Mechanische Eigenschaften		
								R _{p02}	R _m	KCV
Bsp.	C	Cr	Mo	V	Ti	Al _{insg}	N	Mpa		J/cm ²
1	0,12	0,64	0,43	0,25	0,02	0,31	0,0116	446	591	20
2	0,13	0,73	0,46	0,25	0,002	0,005	0,0132	460	601	213

wobei: R_{p02} die Streckgrenze bei 20°C

R_m die Zugfestigkeit bei 20°C

KCV die Kerbschlagzähigkeit bei 20°C ist.

Beispiel 3:

-8-

Für die Herstellung von hochfesten Dieselrohren, die bei Temperaturen bis zu - 20°C arbeiten, wurde Stahl laut amerikanischer Norm API 5L in Qualität X60 benutzt, von dem eine erhöhte Festigkeit bei gleichzeitig erhöhter Plastizität bzw. Kerbschlagfähigkeit mit Garantie bis zu - 20°C und die Beständigkeit gegen Sprödigkeitszerstörungen und dynamische Beanspruchung gefordert wurde. Die chemische Zusammensetzung dieses Stahl wurde :

C=0,13 %, Si=0,16 %, Mn=0,59 %, Cr=0,011 %, Cu=0,015 % Mo=0,02%, Nb=0,04 %, Ni=0,12 %, Ti=0,01 %, V=0,05%, Al_{insg} =0,017 %, P=0,018 %, S=0,011 %, N= 0,009 %, Rest Fe und unerläßliche Produktionsverunreinigungen.

Das Rohr mit Abmessungen Ø 457 x 25 mm wurde gesteuert warmgewalzt mit Nachwalztemperatur von ca 900°C und mit Wasserbrause abgekühlt und anschließend mit Erhitzung auf 870°C für eine Dauer von ca. 40 Minuten kalibriert und nach der Kalibrierung wurde es mit Luft gekühlt.

Nach dieser Bearbeitung wies es ungenügende Werte der Streckgrenze und Zugfestigkeit auf, weiterhin eine niedrige Plastizität und große Streuung der Schlagarbeit bei einer Temperatur von - 20°C (siehe Werte in Zeile 3 in der Tabelle II) und zwar deswegen, weil der Stickstoffgehalt im Stahl N=0,009 % niedriger war, als durch die Bedingung der Erfindung festgelegt ist, d.h.:

$N = (0,52 \times 0,017 + 0,29 \times 0,01 + 0,075 \times 0,04 + 0,005 \text{ bis } 0,07) \% = 0,0198 \%$

Beispiel 4

Für die Herstellung des gleichen Rohrs wurde Stahl laut amerikanischer Norm API 5L in Qualität X60 mit folgender chemischen Zusammensetzung benutzt: C=0,14 %, Si=0,18 %, Mn=1,15 %, Cr=0,23 %, Cu=0,17 % Mo=0,003, Nb=0,039 %, Ni=0,12 %, Ti=0,00 %, V=0,05%, Al_{insg} =0,015 %, P=0,015 %, S=0,007 %, N= 0,017, Rest Fe und unerläßliche Produktionsverunreinigungen.

- 9 -

Das Rohr \varnothing 508 x 25 mm wies nach der vollständig übereinstimmenden Behandlung wie im Beispiel 3, den Anforderungen entsprechende mechanische Eigenschaften auf, die in Tabelle II in der Zeile 4 angeführt sind, und zwar weil der Stickstoffgehalt im Stahl $N=0,017\%$ die Erfindungsbedingung erfüllte:

$$N=(0,52 \times 0,015 + 0,29 \times 0,00 + 0,75 \times 0,039 + 0,005 \text{ bis } 0,07)\% = 0,0158\%.$$

Tabelle II

Chemische Zusammensetzung in Massenprozent														Mechanische Eigenschaften		
														R _{to5}	R _m	KV
Bsp.	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Nb	Ti	Al _{insg}	V	N	MPa		J
3	,13	,95	,16	,018	,011	,11	,12	,15	,04	,01	,017	,05	,009	343	495	65,2 40,3 62,2
4	,14	1,15	,18	,015	,007	,23	,12	,17	,039	,00	,15	,05	,017	428	560	132,2 129,7 130,9

wobei: R_{to5} die Streckgrenze bei 20°C

R_m die Zugfestigkeit bei 20°C

KV die Kerbschlagzähigkeit bei - 20°C ist.

Wie aus Tabelle I, bzw. Tabelle II hervorgeht weist der Stahl mit modifiziertem Stickstoffgehalt laut Beispiel 2 wesentlich bessere mechanische Eigenschaften als der Stahl ohne modifizierten Stickstoffgehalt laut Beispiel 1 auf. Das gleiche gilt für den Stahl mit modifizierten Stickstoffgehalt laut Beispiel 4 im Vergleich mit dem Stahl laut Beispiel 3.

Der Grund für diese markanten Unterschiede ist die unterschiedliche Struktur und Korngröße zwischen den Stählen laut Beispiel 1 und 3 im Vergleich mit Stählen laut Beispiel 2 und 4.

- 10 -

Bei den Stählen laut Beispiel 1 und 3, bei denen der Stickstoffgehalt geringer ist als die Bedingung laut vorgelegter Erfindung festlegt, und zwar $N = (0,52 \times Al + 0,29 \times Ti + 0,075 \times Nb + 0,005 \text{ bis } 0,07)\%$, tritt Vanadium und/oder Niob in Form von Vanadium-Karbid bzw. Niob-Karbid auf. Diese Karbide, die sich schneller als Karbonitride auflösen, verursachen bei der Wärmebehandlung des Produkts, d.h. beim Normalisieren, oder Härten und Anlassen, oder bei der thermomechanischen Verformung bei Temperaturen über A_{c3} , das Wachsen der Körner. Daher entsteht eine grobkörnige, ungleichmäßige Stahlstruktur, die die oben beschriebenen ungenügenden Parameter zur Folge hat.

Sofern sich im Stahl die Stickstoffmenge befindet, die durch die Bedingung laut Erfindung gegeben ist, beinhaltet der Stahl keine Vanadium- bzw. Niobkarbide, sondern nur Vanadium - bzw. Niobkarbonitride, die sich bei der angeführten Wärmebehandlung nicht auflösen und damit die Grobkornbildung verhindern.

Die Stähle laut vorgelegter Erfindung sind für die Produktion von Umformteilen geeignet, von denen eine erhöhte Warmfestigkeit und hohe Festigkeit bei gleichzeitig erhöhter Plastizität gefordert wird und die hauptsächlich in hochbeanspruchten Maschinenbau-, Energetik- und Chemieeinrichtungen, z. B. als Kesselrohre, Bleche und Schmiedestücke verwendet werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Stahl für warmfeste und/oder hochfeste Umformteile, insbesondere Rohre, Bleche und Schmiedestücke, mit erhöhter Warmfestigkeit bis zu 600 °C und erhöhter Plastizität bzw. Kerbschlagzähigkeit bis zu - 60°C, mit chemischer Zusammensetzung: Kohlenstoff C=0,02 bis 0,3% , Silizium Si =0,0 bis 0,8%, Mangan Mn = 0,0 bis 2,0%, Chrom Cr= 0,0 bis 3,5%, Molybdän Mo = 0,0 bis 1,5%, Vanadium V=0,02 bis 0,8 %, Niob Nb =0,0 bis 0,1%, Nickel = 0,0 bis 2,5%, Titan Ti = 0,0 bis 0,1%, Phosphor P = max. 0,05%, Schwefel S = max. 0,05%, Aluminium Al_{insg.} = 0,0 bis 0,05%, Kupfer Cu = 0,0 bis 0,8, Rest Eisen Fe und Stickstoff N, gekennzeichnet dadurch, daß der Gesamtgehalt von Stickstoff N durch folgende Beziehung gegeben ist:

$$N = (0,52 \text{ mal Al} + 0,29 \text{ mal Ti} + 0,075 \text{ mal Nb} + 0,005 \text{ bis } 0,07)\%$$

2. Stahl für warmfeste Umformteile gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende chemische Zusammensetzung: Kohlenstoff C=0,05 bis 0,3% , Mangan Mn = 0,01 bis 1,2%, Silizium Si =0,0 bis 0,8%, Chrom Cr= 0,3 bis 3,5%, Molybdän Mo = 0,2 bis 1,5%, Vanadium V = 0,1 bis 0,8 %, Aluminium Al_{insg.} = 0,0 bis 0,05%, Phosphor P = 0,0 bis 0,05%, Schwefel S = 0,0 bis 0,05%, Stickstoff N = (0,52 mal Al + 0,29 mal Ti + 0,005 bis 0,07)%, den Rest bildet Eisen Fe und unerläßliche Produktionsverunreinigungen.

3. Stahl für hochfeste Umformteile gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende chemische Zusammensetzung: Kohlenstoff C=0,02 bis 0,3% , Mangan Mn = 0,2 bis 1,7%, Silizium Si =0,0 bis 0,8%, Niob Nb = 0,02 bis 0,1 %, Vanadium V = 0,02 bis 0,3 %, Aluminium Al_{insg.} = 0,0 bis 0,06%, Chrom Cr= 0,0 bis 2,5%, Kupfer Cu = 0,0 bis 0,8%, Molybdän Mo = 0,0 bis 1,0%, Nickel Ni = 0,0 bis 2,5% Titan Ti = 0,0 bis 0,1%, wobei der Gesamtgehalt von Niob Nb, Titan Ti und Vanadium V nicht 0,3% übersteigt, Phosphor P = 0,0 bis 0,05%, Schwefel S = 0,0 bis 0,05%, Stickstoff N = (0,52 mal Al + 0,29 mal Ti + 0,075 mal Nb + 0,005 bis 0,07)%, den Rest bildet Eisen Fe und unerläßliche Produktionsverunreinigungen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In ternational Application No
PCT/CZ 00/00035

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C22C38/00 C22C38/46 C22C38/44 C21D6/00 C21D6/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C22C C21D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 876 521 A (KOO JAYOUNG ET AL) 2 March 1999 (1999-03-02) claims 1-7 column 3, line 25 -column 8, line 52 ---	1-3
X	DE 21 44 325 A (MIM COMB SIDERURG GALATI) 15 March 1973 (1973-03-15) page 1, paragraph 1 -page 7, paragraph 4 ---	1-3
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 09, 31 July 1998 (1998-07-31) -& JP 10 102197 A (NKK CORP), 21 April 1998 (1998-04-21) abstract --- -/--	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 September 2000

Date of mailing of the international search report

26/09/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vlassi, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CZ 00/00035

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 11, 28 November 1997 (1997-11-28) -& JP 09 184043 A (NIPPON STEEL CORP), 15 July 1997 (1997-07-15) abstract -----	1-3
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 08, 29 September 1995 (1995-09-29) -& JP 07 126797 A (NIPPON STEEL CORP), 16 May 1995 (1995-05-16) abstract -----	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In. tional Application No

PCT/CZ 00/00035

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5876521 A	02-03-1999	US 5545269 A	13-08-1996
		US 5900075 A	04-05-1999
		BR 9509968 A	25-11-1997
		CA 2207382 A	13-06-1996
		CN 1168700 A	24-12-1997
		EP 0796352 A	24-09-1997
		JP 10509768 T	22-09-1998
		WO 9617964 A	13-06-1996
DE 2144325 A	15-03-1973	NONE	
JP 10102197 A	21-04-1998	NONE	
JP 09184043 A	15-07-1997	NONE	
JP 07126797 A	16-05-1995	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In .ationales Aktenzeichen

PCT/CZ 00/00035

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C22C38/00 C22C38/46 C22C38/44 C21D6/00 C21D6/02

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C22C C21D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 876 521 A (KOO JAYOUNG ET AL) 2. März 1999 (1999-03-02) Ansprüche 1-7 Spalte 3, Zeile 25 -Spalte 8, Zeile 52 ---	1-3
X	DE 21 44 325 A (MIM COMB SIDERURG GALATI) 15. März 1973 (1973-03-15) Seite 1, Absatz 1 -Seite 7, Absatz 4 ---	1-3
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 09, 31. Juli 1998 (1998-07-31) -& JP 10 102197 A (NKK CORP), 21. April 1998 (1998-04-21) Zusammenfassung --- -/--	1-3

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. September 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/09/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Vlassi, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In: ationales Aktenzeichen

PCT/CZ 00/00035

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 11, 28. November 1997 (1997-11-28) -& JP 09 184043 A (NIPPON STEEL CORP), 15. Juli 1997 (1997-07-15) Zusammenfassung ---	1-3
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 08, 29. September 1995 (1995-09-29) -& JP 07 126797 A (NIPPON STEEL CORP), 16. Mai 1995 (1995-05-16) Zusammenfassung -----	1-3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ationales Aktenzeichen

PCT/CZ 00/00035

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5876521 A	02-03-1999	US 5545269 A	13-08-1996
		US 5900075 A	04-05-1999
		BR 9509968 A	25-11-1997
		CA 2207382 A	13-06-1996
		CN 1168700 A	24-12-1997
		EP 0796352 A	24-09-1997
		JP 10509768 T	22-09-1998
		WO 9617964 A	13-06-1996
DE 2144325 A	15-03-1973	KEINE	
JP 10102197 A	21-04-1998	KEINE	
JP 09184043 A	15-07-1997	KEINE	
JP 07126797 A	16-05-1995	KEINE	